Eine

gasometrische Methode

zur Bestimmung

gebundener Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Louis Couturier

aus Forbach.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1897.

Eine

gasometrische Methode

zur Bestimmung

gebundener Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Louis Couturier

aus Forbach.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1897.

Die im Folgenden niedergelegte Arbeit wurde unter der Leitung des Herrn Dr. Oskar Unger im chemischen Hauptlaboratorium zu Tübingen ausgeführt.

Dem Leiter dieses Instituts, Herrn Professor Dr. Freiherrn von Pechmann, sowie Herrn Dr. Oskar Unger, spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0100

Meinem Vater.

Einleitung.

Seit Auffindung der volumetrischen analytischen Methoden war man allgemein bestrebt, die zeitraubende Gewichtsanalyse durch die neuen, so rasch ausführbaren und häufig noch genaueren Verfahren zu verdrängen. Dass dies zum Teil gelungen ist, zeigt ein Blick in die Laboratorien unserer Analytiker.

Auch zur Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure hat man eine Reihe von massanalytischen Methoden vorgeschlagen, ohne dass eine derselben bis jetzt allgemeinen Eingang gefunden hätte [1]).

So hat schon Mohr eine Methode angegeben, die gebundene Schwefelsäure alkalimetrisch in der Weise zu bestimmen, dass man dieselbe mit einer bekannten Menge normaler Chlorbariumlösung ausfällt, dann auch das überschüssige Chlorbarium durch eine genügende Menge Ammoniumcarbonat niederschlägt und schliesslich den ganzen, sorgfältig gewaschenen Niederschlag mit Normalsäure titriert.

Diese Methode leidet indes an dem Uebelstand, dass man den Niederschlag abfiltrieren und auswaschen muss, so dass man vor der Gewichtsanalyse keinen Vorsprung erhält.

Clemm [2]) hat das Mohr'sche Verfahren deshalb in der Weise modificiert, dass er die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit genau neutralisiert, dann die abgemessene Menge Normalchlorbariumlösung und hierauf eine abgemessene Menge normaler Sodalösung zufliessen lässt und in einem aliquoten Teil der überstehenden Flüssigkeit die Alkalität bestimmt.

---

1) Eine eingehende Kritik der besprochenen Schwefelsäurebestimmungen findet sich bei Marchlewski, Ztschr. Anal. Chem. **32**, 15.

2) Ztschr. anal. Chem. **9**, 122.

Man sieht sofort, dass die Genauigkeit der Clemm'schen Methode von der absoluten Neutralität der zu analysierenden Flüssigkeit abhängt; abgesehen davon ist aber diese Methode bei Gegenwart auch nur geringer Mengen von Schwermetallen nicht zu gebrauchen und deshalb praktisch wertlos.

Die ähnlichen Methoden von Wilsing [1]) und Gawalowski [2]) weisen dieselben Nachteile auf, so dass auf dieselben hier nicht näher eingegangen werden soll, zumal Marchlewski [3]) nachgewiesen hat, dass sie nicht einmal bei reinem Natriumsulfat genügende Resultate geben.

Die von Marchlewski [4]) modificierte Methode von Bohlig [5]) beruht auf dem Umstand, dass Alkalisulfate sich mit Bariumbicarbonatlösung zu Alkalibicarbonaten und Bariumsulfat umsetzen.

Verjagt man in dem Filtrate die überschüssige Kohlensäure durch Kochen, so kann man die gebildete Menge Alkalicarbonat titrimetrisch bestimmen, und erhält so durch Multiplikation der verbrauchten Anzahl Cc mit dem Faktor der Schwefelsäure direkt das Gewicht der in der angewandten Substanz enthaltenen Schwefelsäure. Auch diese Methode leidet an grosser Ungenauigkeit, ist überdies in ihrer Ausführung langwierig und bietet kein Interesse für den praktischen Analytiker.

Andere noch bekannt gewordene Methoden zur Bestimmung gebundener Schwefelsäure stehen noch weit hinter den angeführten zurück, so dass auf eine Wiedergabe derselben verzichtet werden kann.

Interesse verdient nur noch eine von Andrews [6]) angegebene Methode, zumal Marchlewski [7]) angibt, dass sie zu guten Resultaten führt. Die Lösung des Sulfats wird hienach mit einer überschüssigen Lösung von chromsaurem Baryt in Salzsäure versetzt, hierauf mit

1) Ztschr. anal. Chem. **25**, 560.
2) Ztschr. anal. Chem. **27**, 152. **29**, 19.
3) Ztschr. anal. Chem. **32**, 18.
4) A. a. O.
5) Ztschr. anal. Chem. **9**, 310.
6) Am. chem. Journ. **27**, 567. Ztschr. anal. Chem. **29**, 684.
7) A. a. O.

Ammoniak oder kohlensaurem Kalk neutralisiert und im Filtrat nach Ansäuern mit Salzsäure und Zufügen von Jodkalium, das freie Jod trimetrisch bestimmt. Ich konnte jedoch nach dieser Methode nicht zu so günstigen Resultaten gelangen, wie Marchlewski. Die bei Anwendung von Natriumsulfat erhaltenen Resultate schwankten um ca. 3 %.

Ich habe deshalb einige Versuche angestellt, eine Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure auf der Umsetzung des Bariumsulfits mit schwefelsauren Salzen zu begründen Bariumsulfit ist in Wasser fast ebenso unlöslich wie Bariumsulfat; man kann also zu der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Bariumsulfit (das nicht einmal rein zu sein braucht), zusetzen und erhält im Filtrat nun soviel Alkalisulfit, als der vorhandenen Menge Schwefelsäure entspricht, gemäss der Gleichung

$$BaSO_3 + Na_2SO_4 = Na_2SO_3 + BaSO_4.$$

Diese Menge Alkalisulfit wird nunmehr nach einer Oxydationsmethode bestimmt und daraus die vorhandene Schwefelsäure berechnet. Es kommt auch nicht darauf an, dass die zu analysierende Flüssigkeit, wie bei vielen der besprochenen Methoden, streng neutral reagiert. Ja es ist sogar vorteilhaft, dieselbe schwach anzusäuern, da die überschüssige Säure das Bariumsulfit zu Bariumbisulfit löst, letzteres aber durch kurzes Kochen leicht wieder in unlösliches Bariumsulfit und das leicht flüchtige Schwefeldioxyd übergeführt werden kann. Es empfiehlt sich sogar, das Bariumsulfit in Gestalt seiner Lösung in schwefliger Säure zur Anwendung zu bringen.

Die praktische Ausführung der Methode gestaltet sich nach diesen Prinzipien folgendermassen:

Eine gewogene Menge Natriumsulfat wurde in einem Kolben von 250 cc in ca. 150 cc Wasser gelöst, hierauf ca. 5 Minuten lebhaft gekocht, bis alle Luft aus dem Kolben durch Wasserdampf verdrängt war. Hierauf gab ich eine Lösung von Bariumbisulfit im Ueberschuss zu und kochte, bis nach ca. 20 Minuten keine schweflige Säure mehr entwich. Hierauf wurde der Kolben luftdicht verschlossen und der Inhalt nach erfolgter Abkühlung in ein Mess-

kölbchen von 250 cc übergeführt, zur Marke aufgefüllt und ein aliquoter Teil der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ normaler Kaliumpermanganatlösung titriert.

Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate waren jedoch nicht besonders günstig, indem stets ca. 1 % der angewandten Schwefelsäure zu wenig gefunden wurde.

Dieses dürfte wohl auf spontane Oxydation des gebildeten Natriumsulfits zurückzuführen sein, und es gelang auf einfache Weise nicht, diese Oxydation hintanzuhalten. Auch wurde experimentell festgestellt, dass siedende Natriumsulfitlösung, durch die ein langsamer Luftstrom geleitet wurde, beträchtliche Mengen Sauerstoff aufnahm.

Nach diesem Misserfolg richtete ich meine Aufmerksamkeit auf eine gasometrische Methode, die sogleich näher besprochen werden soll, und die, wie es die unten angeführten Resultate beweisen, an Genauigkeit und Raschheit in der Ausführung nicht viel zu wünschen übrig lässt. Freilich darf nicht verschwiegen werden, dass die Methode hie und da ohne erkennbare Ursachen ganz abweichende Resultate gab, auch ist die Ausführung derselben von einer gewissen Geschicklichkeit und Uebung abhängig.

Meine Methode dürfte sich also weniger für die Anwendung bei wissenschaftlichen Arbeiten empfehlen. Dagegen glaube ich zuversichtlich, dass sich technische Laboratorien, in denen häufig und rasch Schwefelsäurebestimmungen gemacht werden sollen, mit Vorteil der unten beschriebenen Methode bedienen werden.

1. Prinzip der Methode.

Die neue Methode gründet sich auf die Unlöslichkeit des Benzidinsulfats in kaltem Wasser. Fällt man die Lösung eines schwefelsauren Salzes mit einer bekannten und überschüssigen Menge salzsauren Benzidins, so erhält man einen Niederschlag von Benzidinsulfat. Bestimmt man nun das im Filtrat verbliebene Benzidin, so kann man aus der erhaltenen Zahl die Quantität des zur Fällung nötig gewesenen Benzidins und hiemit die vorhandene Schwefelsäure bestimmen. Bei der Bestimmung des überschüssigen Benzidins kam mir nun der Umstand zu statten, dass Benzidin in saurer Lösung besonders glatt in seine Tetrazoverbindung übergeführt wird. Kocht man diese Lösung in einem geeigneten luftfreien Apparat, so erhält man den gesamten Stickstoff der Tetrazoverbindung in freier Form und kann aus dem Volumen des Stickstoffs die unverbrauchte Menge des zugesetzten salzsauren Benzidins berechnen, gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4N=N \\ \dot{C}_6H_4N=N \end{matrix} \cdot H_2SO_4 + 2H_2O = \underline{2N_2} + H_2SO_4 + \begin{matrix} C_6H_4OH \\ \dot{C}_6H_4OH \end{matrix}.$$

Bevor Versuche über die Brauchbarkeit der hier geschilderten Methode angestellt wurden, war es vor allen Dingen nötig, festzustellen, ob Benzidinsulfat wirklich genügend schwerlöslich in Wasser ist, um zur Bestimmung der Schwefelsäure dienen zu können. Zu diesem Versuch wurde eine kleine Menge Benzidinsulfat in Wasser gekocht und nach Abkühlung 100 cc des erhaltenen Filtrats in einer gewogenen Schale verdunstet. Es ergab sich ein kaum sichtbarer Rückstand, der das Gewicht der Schale nicht veränderte.

W. Vaubel hat vor kurzem[1]) angegeben, dass 1000 cc Wasser 0,0076 gr Benzidinsulfat lösen. Nach meiner Erfahrung hatte indes

1) Zschr. anal. Chem. **35**, 163.

Vaubel wohl ein verunreinigtes Benzidinsulfat zu seinen Versuchen benutzt, da, wie aus obigem hervorgeht, die Löslichkeit des Benzidinsulfats eine viel geringere sein muss.

Was die auch von Vaubel hervorgehobene grössere Löslichkeit des Benzidinsulfats in verdünnter Salzsäure betrifft, so wurde diese Fehlerquelle bei meiner endgültigen Methode dadurch vermieden, dass die zu analysierende Flüssigkeit mit Phenolphtalein versetzt und bis zur Rotfärbung mit sehr verdünnter Kalilauge neutralisiert wurde.

Schliesslich lag mir noch daran, festzustellen, ob Benzidinsulfat in Salzlösungen ebenso schwer löslich ist, wie in Wasser. Zu diesem Zweck wurde die, unten ausführlich beschriebene Methode benutzt, das in der Lösung etwa vorhandene Benzidinsulfat zu diazotieren und den Diazostickstoff in geeigneter Weise zu messen. Es ergab sich jedoch, dass je 100 cc einer mit Benzidinsulfat heiss gesättigten Chlorkalium- resp. Kaliumnitratlösung nach erfolgter Abkühlung so gut wie kein Benzidin enthält. Jedenfalls war die erhaltene Menge Stickstoff so klein, dass sie innerhalb der Fehlergrenzen der Methode fällt.

2. Berechnung der Resultate.

Bevor ich auf die apparativen Details meiner Methode zu sprechen komme, möchte ich noch kurz die Berechnung der Versuchsresultate berühren. Es sei bekannt, dass der aus der angewandten Menge Benzidin (= a) durch Diazotieren gewonnene Stickstoff, auf 0° und 760 ^{mm} Druck reduciert, V_0 cc betrage.

Da die Benzidinlösung im Ueberschuss angewandt wird, so verbleibt eine gewisse Menge Benzidin in dem Filtrat vom Benzidinsulfat. Wie bei allen derartigen Restmethoden, so wurde aber auch hier nicht die gesamte Menge des Filtrats zur Bestimmung des unverbrauchten Benzidins verwandt; dies bringt bekanntlich die Bequemlichkeit, dass man den Niederschlag nicht auszuwaschen braucht. Es wurde also die gesamte Flüssigkeit (samt Niederschlag) auf 200 cc gebracht und 100 cc des klaren Filtrats in den Stickstoffbestimmungsapparat gegeben. Gesetzt das Volumen des gefundenen Stickstoffs

betrüge C cc (unkorrigiertes Volumen), so entsprechen der gesamten Menge des unverbrauchten Benzidins gemäss Obigem

$$v = 2 \times C.$$

Dieses Volumen v muss nun auf die normalen Gasbedingungen reduziert werden.

Es sei t die abgelesene Zimmertemperatur,
p der Barometerstand zur Zeit der Ablesung,
s die Tension des Wasserdampfes bei t^0,
α das Ausdehnungscoefficient der Gase.

Dann gilt das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz

$$v_0 = \frac{v\,(p - s)}{760\,(1 + \alpha t)}$$

Subtrahiert man nun v_0 von V_0 so gibt uns die Differenz $V_0 - v_0$ an, wieviel Stickstoff das aus der Lösung als Benzinsulfat ausgefallene Benzidin geliefert hätte.

Man kann also gemäss der einfachen Proportion

$$(V_0 - v_0) : V_0 = x : a$$

(wo a, wie oben angegeben, die angewandte Menge Benzidin ist) berechnen, wie viel Benzidin an Schwefelsäure gebunden ist, und aus den Molekulargewichten beider Körper ermittelt man das in der zu analysierenden Substanz vorhandene Gewicht Schwefelsäure.

Statt der schon angegebenen Rechnungsweise, wendet man bequemer folgende an: Man ermittelt nämlich nicht den Gehalt der verwandten Benzidinlösung an Benzidin, sondern stellt rechnerisch deren „Schwefelsäurewert" fest. Zu diesem Ziel führt folgende Ueberlegung:

Aus der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} \cdot H_2SO_4 + 2NaNO_2 = \underline{4N} + \begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix} + 2H_2O$$

ersieht man, dass auf ein Molekül Schwefelsäure vier Atome Stickstoff kommen. Das Molekulargewicht des Schwefeltrioxyds ist nun 80 und das vierfache Atomgewicht des Stickstoffs 4mal 14 = 56.

Das Gewicht des aus der angewandten Menge Benzidin gewonnenen Stickstoffs ist ferner

$$G = V_0 \times 0{,}0012546.$$

Es entspricht nun gemäss

$$\frac{G}{T} = \frac{56}{80}; \quad T = \frac{10}{7} . G$$

T dem „Schwefelsäurewert" der angewandten Titerlösung.

Ebenso ist das Gewicht des dem unverbrauchten Benzidin entsprechenden Stickstoffvolumens:

$$g = v_0 \times 0{,}0012546$$

$$\text{und } \frac{g}{t} = \frac{56}{80} \text{ oder } t = \frac{10}{7} g.$$

Die Differenz T—t gibt unmittelbar die in der zu analysierenden Flüssigkeit enthaltene SO_3.

Zieht man die im obigen angeführten Gleichungen zusammen, so erhält man

$$x = T - 0{,}000047\ C \left(\frac{p - s}{1 + \alpha t}\right).$$

In dieser Gleichung bedeutet:

T den Schwefelsäurewert der Titerflüssigkeit,

p den Barometerstand } bei der

t die Temperatur } Ablesung

α den Ausdehnunscoefficienten der Gase,

s die Tension des Wasserdampfes bei t^0,

C das direkt abgelesene Volumen des Stickstoffs aus 100 cc des auf 200 cc verdünnten Filtrats von Benzidinsulfat.

Mittelst folgender Formel lässt sich auch direkt der Prozentgehalt an Schwefeltrioxyd bestimmen:

Es sei R der gesuchte Prozentgehalt,

A die abgewogene Menge der zu untersuchenden schwefelsäurehaltigen Substanz.

Man kann schreiben:

$$\frac{R}{100} = \frac{x}{A}.$$

Wenn man für x den oben gefundenen Wert einsetzt, kommt man zu der Gleichung

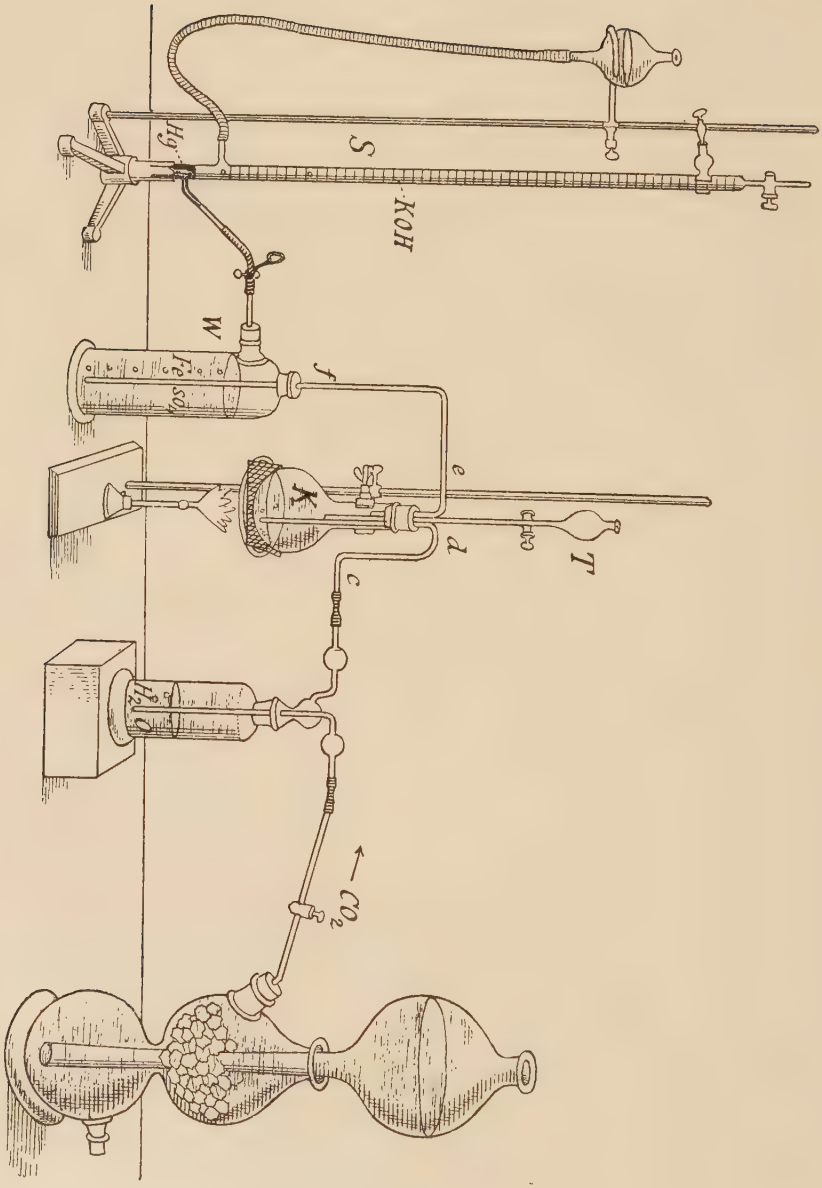
$$R = \frac{100\,T - 0{,}0047\,C\left(\frac{p - s}{1 + \alpha t}\right)}{A}.$$

3. Ausführung der Methode.

a. Vorläufige Form der Ausführung.

Die ersten Versuche, welche ich zur Ausführung der Methode unternahm, wurden in nebenstehender Anordnung (S. 16) ausgeführt.

K ist ein Kölbchen von ca. 200 cc, welches mit einem dreifach durchbohrten Kautschuckstopfen verschlossen wird. Dieser enthält die zwei gebogenen Röhrchen c d, e f und einen mit kapillarem Ansatzrohr versehenen kleinen Tropftrichter T. W ist eine hohe Waschflasche, welche fast vollständig mit einer konzentrierten Ferrosulfatlösung gefüllt ist. S ist ein Azotometer, der mit 50%iger Kalilauge beschickt ist. Von A kommt ein luftfreier Kohlensäurestrom, der durch K, W und S. hindurchgeht, so lange bis alle Luft sorgfältig vertrieben ist. Der Tropftrichter T, welcher später eine 10%ige Natriumnitritlösung aufnimmt, darf unterhalb des Hahns ebenfalls nicht die kleinste Spur von Luft enthalten. Man füllt zweckmässig das Ansatzrohr mit Wasser vollständig an. Ist nun der Apparat luftleer, so lässt man den Kohlensäurestrom nur noch langsam durchgehen, öffnet vorsichtig den Hahn des Tropftrichters und lässt die nötige Menge der Natriumnitritlösung zu. Nun wird langsam erhitzt. Die Zersetzung des Diazoproduktes beginnt sofort. Die entwichenen Gase gelangen zunächst in die Ferrosulfatlösung, durch diese werden die aus dem überschüssigen Natriumnitrit stammenden nitrosen Dämpfe absorbiert. Stickstoff und Kohlensäure treten in die Kalilauge, wo Kohlensäure absorbiert wird, während sich reiner Stickstoff im Azotometer ansammelt. Nachdem man kurze Zeit gekocht hat, nimmt man die Flamme weg und lässt einen starken Kohlensäurestrom hindurchgehen, um den in K und W zurückgebliebenen Stickstoff in das Azotometer überzuführen. Man lässt das Azotometer einige Zeit im Wagezimmer stehen und liest dann das Volumen und zugleich Temperatur und Barometerstand ab.


Hg
S
KOH
W
P_2O_5
f
e
K
d
T
c
H_2O
CO_2

Abgesehen von der Langwierigkeit des eingeschlagenen Verfahrens, stellte es sich bald heraus, dass die damit erhaltenen Resultate durchaus ungenügend waren. Die Ursache blieb nicht lange verborgen. Als der im Azotometer aufgesammelte Stickstoff in einer Hempel'schen Gaspipette mit Ferrosulfatlösung behandelt wurde, zeigte sich eine beträchtliche Volumabnahme; die kurze Berührung des bei der Reaktion entbundenen Gases mit der Ferrosulfatlösung hatte nicht genügt, alles Stickoxyd zu absorbieren, dasselbe gelangte zum Teil über die Kalilauge und vergrösserte das Volumen des Stickstoffes. Man hätte wohl den letzteren durch Ueberführen in einen Hempel'schen Apparat reinigen können, aber dadurch wäre die Methode noch langwieriger geworden und hätte jedes praktische Interesse verloren.

Ich ging desshalb alsbald zu einer anderen Form der Ausführung über, die in Nachstehendem beschrieben werden soll.

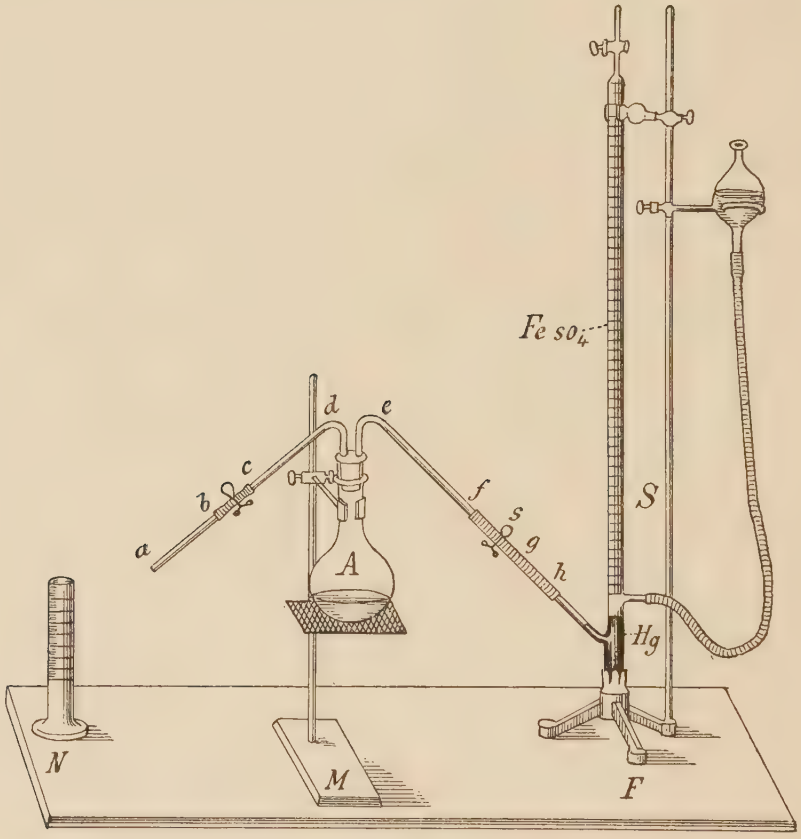
b. Endgültige Form der Methode.

Zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs haben Pelouze [1]) und Fresenius [2]) eine Methode ausgearbeitet, die im Wesentlichen darauf beruht, dass in einem durch Wasserdämpfe ganz ausgefüllten Apparate ein Ferrosalz auf die Salpeterlösung unter Bildung von Stickoxyd einwirkt, und letzteres in einem vorgelegten Eudiometer aufgefangen wird.

Indem ich von dieser Methode den Apparat und die Verdrängung der Luft durch Wasserdampf herübernahm, hatte ich den Weg gefunden, der zu einer ebenso raschen wie sicheren Ausführung der Bestimmung gebundener Schwefelsäure führte. Denn während bei der Luftverdrängung durch Kohlensäure der Stickstoff der Reaktion mit Stickoxyd und Kohlensäure vermengt war, und mithin zwei Absorptionsflüssigkeiten nötig wurden, ist bei der Luftverdrängung bloss eine Absorptionsflüssigkeit, nämlich Ferrosulfat anzuwenden. Letzteres konnte also direkt in das Azotometer eingefüllt werden,

1) Ztschr. anal. Chem. **1**, 249.
2) Ztschr. anal. Chem. **9**, 52.

wodurch es gleichzeitig ermöglicht war, den Stickstoff mit der Absorptionslösung bis zur Volumenkonstanz in Berührung zu lassen.



Der angewandte Apparat ist im wesentlichen derselbe, wie der von Fresenius und Pelouze zusammengestellte.

Das Arbeiten mit diesem Apparat ist sehr einfach. Es ist jedoch nötig, dass alle Verschlüsse gasdicht sind. Es ist zweckmässig, den Apparat vorher zu prüfen, ob er das Vakuum vollständig hält, sowie auch, ob er geeignet ist, einen gewissen Ueberdruck, ca. $^1/_2$ Atmosphäre zu ertragen, ohne dass der Gummistopfen herausgeschleudert wird, oder die Ableitungsschläuche wegleiten.

Man beschickt das Kölbchen mit der zu untersuchenden Benzidin-

lösung und ca. 2 cc Salzsäure, setzt dann den Gummistopfen mit den Ableitungsröhrchen auf und kocht lebhaft, während der Quetschhahn nach dem Azotometer geschlossen ist. Sobald nach einigen Minuten die durch c d austretende Wasserdämpfe durch kaltes Wasser vollkommen kondensiert werden, öffnet man den Gasweg zum Azotometer e f und verschliesst das Ableitungsrohr c d, indem man gleichzeitig ein Gefäss mit Wasser unterhält. Sobald der Dampfstrom aufhört, füllt sich der Schlauch jenseits des Quetschhahns mit Wasser. Wird nun im Azotometer aller Wasserdampf verschluckt, so schliesst man den Apparat ganz, indem man gleichzeitig die Heizflamme entfernt. Dann wartet man kurze Zeit, bis im Kölbchen Unterdruck herrscht und lässt durch c d die Natriumnitritlösung in entsprechender Menge einfliessen. Die zuerst gebildete Tetrazoverbindung wird in statu nascendi zersetzt, und es erfordert einiges Geschick, den Punkt zu treffen, wo man den Quetschhahn am Azotometer öffnet.

Da im Azotometer bei herabgelassener Birne Unterdruck herrscht, so hört die Natriumnitritlösung nicht auf, einzufliessen, vorausgesetzt, dass man nicht zuviel auf einmal zutreten lässt.

Nach beendeter Reaktion kocht man wieder lebhaft, bis kein Stickstoff mehr in den Azotometer übertritt.

Man unterbricht dann den Versuch und stellt den Azotometer ins Wägezimmer, bis zur erreichten Volumenkonstanz. Zweckmässig ist es, einigemale vorsichtig umzuschütteln.

4. Bereitung der Lösungen und Einstellung der Benzidinlösung.

An Lösungen sind nötig:

1) ca. 10prozentige Natriumnitritlösung,

2) gesättigte Ferrosulfatlösung,

3) Benzidinlösung von bekanntem Titer.

Die Einstellung der Benzidinlösung geschah nach obigem Verfahren. 3 gr Benzidin werden in wenig verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Lösung zum Liter aufgefüllt.

50 cc dieser Lösung wurden nebst 50 cc Wasser in das Kölbchen gebracht und der Diazostickstoff gemessen.

Aus dem erhaltenen Volumen Stickstoff berechnet man nach Obigem den Schwefelsäurewert der Titerlösung. Man kann auch eine Lösung bereiten, die so eingestellt ist, dass 1 cc des entwickelten Stickstoffs genau 1 mgr Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd entspricht.

Im vorliegenden Falle ist dies indes verlorene Mühe, da es doch einerlei ist, welchen Wert T hat.

5. Prüfung der Methode mittelst einer Schwefelsäurelösung von bekanntem Gehalt.

Zuerst wurde der Titer einer wie oben angegeben bereiteten Benzidinlösung festgestellt. 50 cc derselben ergaben bei 14° und 741 mm 45,15 cc Stickstoff oder reduciertes Volumen 41,21 cc, ferner bei 14° und 737 mm 45,4 cc Stickstoff, reduciert 41,21 cc.

Man kann also 41,21 als diejenige Zahl annehmen, welche angibt, wie viel Stickstoff 50° cc Lösung entwickeln. Es berechnet sich daraus der Schwefelsäurewert:

0,147885 für 100 cc.

Der Schwefelsäurewert ist für 100 cc angegeben, da bei sämtlichen nachstehenden Versuchen diese Menge angewendet wurde.

Nun wurden 20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure in ein Messkölbchen von 200 cc gegeben, mit 100 cc Benzidinlösung behandelt und mit Wasser auf 200 cc ergänzt.

Es bildet sich ein Niederschlag von Benzidinsulfat. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden in der Kälte gestanden hatte, wurden 100 cc davon abfiltriert und darin das überschüssige Benzidin als Diazostickstoff bestimmt.

Es ergaben sich bei 13° und 739 mm 20,55 cc. Aus diesem Wert ergibt sich nach der auf Seite 25 entwickelten Formel direkt der Gehalt der Lösung an Schwefeltrioxyd zu 0,077324 in Prozenten ausgedrückt $x = 3{,}85\%SO_3$.

Eine $^1/_{10}$ normale Schwefelsäure enthält nun

4,0% SO_3.

Die Ursache dieser Abweichung vom richtigen Wert war un-

schwer zu erkennen; wie auch Vaubel [1]) gefunden hat, löst sich Benzidinsulfat in verdünnter Salzsäure etwas leichter als in reinem Wasser. Hiedurch wurde die Menge des unverbrauchten Benzidins zu hoch gefunden. Ich versuchte deshalb diese Fehlerquelle dadurch zu beseitigen, dass ich unter Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleinlösung mit einer ganz schwachen Lösung von Kaliumhydroxyd neutralisierte, nachdem ich die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit Benzidin gefällt hatte; dann wurde zu 200 cc verdünnt und wie oben verfahren.

Das Resultat war ein sehr günstiges, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Schwefelsäurewert der Benzidinlösung.
T = 0,14753.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 14° und 742 mm Druck 21,10 cc Stickstoff; hieraus berechnet sich das Gewicht und der Prozentgehalt an SO_3 : 3,92%.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei $14^1/_2$° und 748 mm Druck 20,65 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,97%.

Schwefelsäurewert der Benzidinlösung.
T = 0,12973.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 13° und 746 mm Druck 15,3 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,94 %.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 12° und 748 mm Druck 15,2 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,94 %.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 14° und 750 mm Druck 15,5 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,93 %.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei $12^1/_2$° und 741 mm Druck 15,55 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,93 %.

---

1) A. a. O.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 13° und 742 mm Druck 15,25 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,97 %.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 11° und 741 mm Druck 15,2 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,94 %.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 12 $^1/_2$° und 747 mm Druck 15,25 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,96 %.

Schwefelsäurewert der Benzidinlösung.
T = 0,1233.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 13° und 744 mm Druck 13,5 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 ; 3,94 %.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 11 $^1/_2$° und 739 mm Druck 13,7 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 ; 3,91 %.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 13° und 741 mm Druck 13,7 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 ; 3,92 %.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 14° und 740 mm Druck 13,2 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,97 %.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 11° und 743 mm Druck 13,35 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,95 %.

Schwefelsäurewert der Benzidinlösung.
T = 0,1386.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 12 $^1/_2$° und 744 mm Druck 18,2 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,92 %.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 12° und 748 mm 18,1 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,90 %.

20 cc $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure ergaben bei 12 $^1/_2$° und 742 mm Druck 18,0 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 : 3,96 %.

6. Analyse einer verdünnten Schwefelsäure.

5 cc einer verdünnten Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,52 wurden mit Wasser zu einem Liter ergänzt.

50 cc dieser Lösung A ergaben bei der Fällung mit Chlorbarium

$$BaSO_4 = 0{,}5617 \text{ gr}$$

also enthält die zu untersuchende Schwefelsäure einen Prozentgehalt von $SO_3 = 50{,}64\ \%$.

20 cc der Lösung A wurden nach meiner Methode untersucht und ergaben nachstehende Resultate:

Schwefelsäurewert der Benzidinlösung.
T = 0,1386.

20 cc Lösung ergaben bei 12° und 739 mm Druck 18,7 cc Stickstoff. Prozentgehalt an $SO_3 = 50{,}49\ \%$.

Schwefelsäurewert der Benzidinlösung.
T = 0,12397.

1) 20 cc Lösung A ergaben bei 11½° und 743 mm Druck 14,3 cc Stickstoff. Prozentgehalt an $SO_3 = 50{,}51$.

2) 20 cc Lösung A ergaben bei 13° und 741 mm Druck 14,5 cc Stickstoff. Prozentgehalt an $SO_3 = 50{,}54\ \%$.

3) 20 cc Lösung A ergaben bei 12° und 743 mm Druck 14,35 cc Stickstoff. Prozentgehalt an $SO_3 = 50{,}45\ \%$.

4) 20 cc Lösung A ergaben bei 12½° und 738 mm Druck 14,3 cc Stickstoff. Prozentgehalt an $SO_3 = 50{,}55\ \%$.

Schwefelsäurewert der Benzidinlösung.
T = 0,14517.

1) 20 cc Lösung A ergaben bei 13½° und 740 mm Druck 19,15 cc Stickstoff. Prozentgehalt an $SO_3 = 50{,}48\ \%$.

2) 20 cc Lösung A ergaben bei 14° und 741 mm Druck 21 cc Stickstoff. Prozentgehalt an $SO_3 = 50{,}47\ \%$.

3) 20 cc Lösung A ergaben bei 12½° und 744 mm Druck 20,7 cc Stickstoff. Prozentgehalt an $SO_3 = 50{,}51\ \%$.

4) 20 cc Lösung A ergaben bei $13^1/_2{}^0$ und 740 mm Druck 20,9 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 50,54.

5) 20 cc Lösung A ergaben bei $14^1/_2{}^0$ und 745 mm Druck 20,85 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 50,60 %.

6) 20 cc Lösung A ergaben bei 12^0 und 742 mm Druck 20,7 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 50,50 %.

7. Untersuchung einer koncentrierten Schwefelsäure.

2,5 cc einer koncentrierten Schwefelsäure, vom spezifischen Gewicht 1,89 wurden mit Wasser zu 1000 cc ergänzt.

Lösung B.

50 cc dieser Lösung B ergaben bei der Bestimmung mit Chlorbarium $BaSO_4$, = 0,5264 gr der Prozentgehalt an SO_3 ist also = 78,57 %.

20 cc dieser Lösung B wurden nach meiner Methode untersucht und ergab folgende Resultate:

Schwefelsäurewert der Benzidinlösung.
T = 0,1326.

20 cc Lösung B ergaben bei $13^1/_2{}^0$ und 750 mm Druck 18,0 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,48 %.

20 cc Lösung B ergaben bei 12^0 und 747 mm Druck 18,2 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,51 %.

20 cc Lösung B ergaben bei 14^0 und 744 mm Druck 15,5 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,42 %.

20 cc Lösung B ergaben bei 14^0 und 744 mm Druck 18,5 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,42 %.

20 cc Lösung B ergaben bei $14^1/_2{}^0$ und 741 mm Druck 18,55 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,52 %.

20 cc Lösung B ergaben bei $13^1/_2{}^0$ und 739 mm Druck 18,55 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,47 %.

20 cc Lösung B ergaben bei 12° und 716 mm Druck 18,3 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,53 %.

Schwefelsäurewert der Benzidinlösung.
T = 0,14148.

20 cc Lösung B ergaben bei 13½° und 746 mm Druck 21,5 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,49 %.

20 cc Lösung B ergaben bei 11½° und 740 mm Druck 21,6 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,45 %.

20 cc Lösung B ergaben bei 15° und 741 mm Druck 21,35 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,47 %.

20 cc Lösung B ergaben bei 13½° und 744 mm Druck 21,1 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,53 %.

Schwefelsäurewert einer Benzidinlösung.
T = 0,1377.

20 cc Lösung B ergaben bei 11° und 739 mm Druck 19,9 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,51 %.

20 cc Lösung B ergaben bei 11½° und 741 mm Druck 18,3 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 78,54 %.

9. Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes im Kupfersulfat.

2,5244 gr Kupfersulfat wurden abgewogen und in 200 gr Wasser gelöst.

Lösung C.

Die Bestimmung mit Chlorbarium ergab
0,2359 gr $BaSO_4$.
Prozentgehalt an SO_3 = 32,08 %.

Je 20 cc dieser Lösung C wurden mit 100 cc Benzidinlösung und Wasser auf 200 cc ergänzt, davon 100 cc abfiltriert und mit Natriumnitrit behandelt. Der Stickstoff wurde wie angegeben bestimmt.

Nach der oben entwickelten Formel

$$\text{Prozentgehalt} = \frac{100T - 0.0047C \frac{p - s}{1 + \alpha t}}{A}$$

wurden nachstehende Resultate ausgerechnet:

Schwefelsäurewert der Benzidinlösung.
T = 0,1405.

20 cc der Lösung C ergaben bei 13° und 742 mm Druck 18,2 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 31,90 %.

20 cc der Lösung C ergaben bei 14½° und 744 mm Druck 18,4 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 31,98 %.

20 cc der Lösung C ergaben bei 12° und 740 mm Druck 18,15 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 31,94 %.

10. Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes im Kobaltsulfat.

2,6311 gr Kobaltsulfat wurden in 200 cc Wasser gelöst.
Lösung D.

Bei der Bestimung mit Chlorbarium ergaben sich
0,2189 gr $BaSO_4$
also Prozentgehalt an SO_3 = 28,57 %.

20 cc dieser Lösung D wurden mit 100 cc Benzidinlösung und Wasser zu 200 cc ergänzt; davon 100 cc abfiltriert, mit Natriumnitrit gekocht, der Stickstoff aufgefangen und das Volumen nach einiger Zeit abgelesen.

Der Prozentgehalt an SO_3 wurde auch in diesen Resultaten nach der Formel

$$\text{Prozentgehalt} = \frac{100T - 0{,}0\,047C \frac{p - s}{1 + \alpha t}}{A}$$

ausgerechnet.

Schwefelsäurewert der Benzidinlösung.
T = 0,15078.

20 cc Lösung D ergaben bei 11° und 743 mm Druck 22,8 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 28,46 %.

20 cc Lösung D ergaben bei 13½° und 747 mm Druck 23,1 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 28,43 %.

20 cc Lösung D ergaben bei 13° und 739 mm Druck 23,2 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 28,45 %.

20 cc Lösung D ergaben bei 11½° und 741 mm Druck 22,9 cc Stickstoff. Prozentgehalt an SO_3 = 28,49 %.

12. Bestimmung des Schwefels im Kupferkies.

Die Aufschliessung des Kupferkieses wird meist durch Oxydation des fein gepulverten Materials mit conc. rauchender Salpetersäure bewirkt. Da diese Operation sehr langwierig und misslich ist, habe ich versucht, ob sich nicht vielleicht die bei organischen Schwefelbestimmungen bewährte Aufschliessung in geschlossenem Rohr bei hoher Temperatur auch auf Kiese anwenden lässt.

Das neue Verfahren hat sich gut bewährt und dürfte an Schnelligkeit der Ausführung und Sicherheit dem älteren überlegen sein.

1.6342 gr Kupferkies, feinst gepulvert, wurden in einem Wägegläschen abgewogen und letzteres in ein mit 3 cc reiner rauchender Salpetersäure beschicktes Einschmelzrohr gebracht.

Das Rohr wurde nun zugeschmolzen und 2 Stunden auf 150° erhitzt; dann liess ich die nitrosen Gase heraus und erhitzte nochmals 4 Stunden auf 300—320°. Die Aufschliessung war eine vollständige. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die reichlich vorhandene Gangart abfiltriert und das Filtrat samt den Waschwässern auf 250 cc gebracht. In 50 cc dieser Lösung wurde die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt und der Rest in Portionen von 50 cc nach der Benzidinmethode bestimmt.

1) Die Fällung mit Chlorbarium ergab 0,1738 gr $BaSO_4$, woraus sich 7,3 % Schwefel berechnen.

Schwefelsäurewert der Benzidinlösung.
T = 0,11785.

2) 50 cc obiger Lösung ergaben bei 13° und 742 mm Druck 28,0 cc Stickstoff. Nach der bekannten Formel berechnet sich hieraus ein Prozentgehalt von 7,2 %.

3) 50 cc ergaben bei 11½° und 745 mm Druck 27,5 cc Stickstoff. Prozentgehalt an S 7,2 %.